

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354807

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
B60C 1/00
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 9/00

(21)Application number : 2001-128230

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 25.04.2001

(72)Inventor : OBRECHT WERNER
SUMNER ANTHONY

(30)Priority

Priority number : 2000 10021070 Priority date : 28.04.2000 Priority country : DE

(54) RUBBER COMPOUND AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber compound having excellent processability and high scorch resistance in a noncrosslinked state and characteristically exhibiting lightweight, high Shore hardness, high impact resistance, especially low hysteresis loss and a low rise in temperature under a dynamic stress in a vulcanized state.

SOLUTION: This rubber compound comprises a rubber (A) containing at least one double bond and a particle of a polybutadiene rubber (B) having $<-60^{\circ}\text{C}$ glass transition temperature, advantageously -65°C to -100°C , optionally another filler and a rubber auxiliary. The amount of the component (B) is 10-150, advantageously 30-120 mass % based on the total of the component (A).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354807

(P2001-354807A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	Z
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/00		5/00	
C 0 8 L 9/00		C 0 8 L 9/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-128230 (P2001-128230)

(22) 出願日 平成13年4月25日 (2001. 4. 25)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 2 1 0 7 0 . 8

(32) 優先日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607

バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

BAYER AKTIENGESELLS
CHAFT

ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 ヴェルナー オブレヒト

ドイツ連邦共和国 メールス ベートーフ
エンシュトラーセ 4

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴムコンパウンドおよびその使用

(57) 【要約】

【課題】 非架橋状態で良好な加工性および高いスコッチ耐性を特徴とし、加硫状態では軽量であるのと共に高いショアA硬度、高い衝撃耐性および、特に低いヒステリシス損失および動的応力下での低い昇温を特徴とするゴムコンパウンドを製造する。

【解決手段】 少なくとも1つの二重結合を有するゴム(A) およびガラス転移温度<-60℃、有利には-65℃~-100℃を有するポリブタジエンゴム粒子および、場合により他の充填剤およびゴム助剤からなり、その際、成分(B)は成分(A)の全量に対して10~150、有利には30~120質量%の量で存在するゴムコンパウンドを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの二重結合を有するゴム

(A) およびガラス転移温度 $<-60^{\circ}\text{C}$ を有するポリブタジエンゴム(B)の粒子、ならびに場合により他の充填剤およびゴム助剤を慣用量で含有し、その際、成分

(B)は成分(A)の全量に対して10~150質量%の量で存在するゴムコンパウンド。

【請求項2】 高い動的応力がかけられるタイヤ成分、特にタイヤビードおよびアペックスコンパウンド、サブトレッドコンパウンド、タイヤカーカスおよびタイヤサイドウォールの製造における、請求項1記載のゴムコンパウンドの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガラス転移温度 $<-60^{\circ}\text{C}$ を有するポリブタジエンからなるゴム粒子(ゴムゲル)を含有し、かつ非架橋状態で良好な加工性および適宜に高いスコーチ耐性を特徴とし、加硫された状態で動的応力下の高いショアA硬度、高い衝撃耐性、低いヒステリシス損失および低い昇温を示し、かつそれから製造される加硫物は軽量であるゴム配合物(ゴムコンパウンド)に関する。加硫物はタイヤ成分の製造のために特に適当であり、そのためには動的応力下で低い昇温が必要であり、例えばタイヤビードおよびアペックスコンパウンド(apex compound)、タイヤカーカス、サブトレッドコンパウンド(subtread compound)および、特にタイヤサイドウォールのために必要である。このコンパウンドは非常用走行特性を有するタイヤのための強化サイドウォール(ランフラットタイヤのためのインサート)の製造のために特に適当である。

【0002】

【従来の技術】タイヤサイドウォールの補強のための一連の必要条件を満たすタイヤコンパウンドを製造するための慣用の方法は、充填剤を $>50\text{ phr}$ の量で含有するゴムコンパウンドを製造することからなる。慣用の無機充填剤、例えばカーボンブラックまたはケイ酸をゴム100質量部に対して >50 質量部の量で添加することで高いショアA硬度を有するコンパウンドが製造され、該硬度はこれらのコンパウンドの粘度が非常に高いことを意味し、その結果として該コンパウンドは加工しにくい。更に摩擦力が非常に高いので、該コンパウンドの製造の際に該コンパウンドが激しく昇温することがあり、かつ該コンパウンドに関する短いスコーチ時間から検出可能な初期スコーチ(premature scorch)が生じることがある。加硫された状態において、かかるゴム粒子は低い弾性を示し、かつ動的応力下に顕著な発熱を示す。使用される無機充填剤の高い密度(ρ カーボンブラック $=1.8\text{ g/cm}^3$; ρ ケイ酸 $=2.1\text{ g/cm}^3$)のため、かかるコンパウンドから製造されたゴム粒子は重い。

【0003】ケイ酸で充填されたコンパウンドにおけるコンパウンド特性は硫黄含有オルガノケイ素化合物の添加によって改善される(DE-A2141159号、US3873489号、US5110969号、US4709065号およびUS5227425号を参照のこと)。これらの特許文献においては、ケイ酸で充填された加硫物の機械的特性における硫黄含有オルガノケイ素化合物のポジティブな影響を記載している。しかしながらコンパウンドの製造は複雑であり、スコーチ時間は短く、かつ動的応力下ではヒステリシス損失が生じ、かつかかる加硫物に関連する発熱は更なる改善が必要である。

【0004】慣用の充填剤、例えばカーボンブラックと組み合わせて星状分枝を有するゴム(EP-A218876号)の使用は、コンパウンドの粘度の過剰な増加を伴わずに高いショアA硬度を有する加硫物を製造するために適当なゴムコンパウンドを製造するのを可能にする。かかるコンパウンドは容易に加工でき、かつ殆どスコーチを受けることはない。しかしながら、かかる加硫物の衝撃耐性および動的応力下の発熱はなおも適当ではない。更に星状分枝を有するゴムの添加はこれから製造されるゴム粒子の質量を低減させない。

【0005】加硫物中で1、2-ジチオエタンジールをもたらずビス-チオカルバモイル化合物を使用することによって、タイヤトレッド(EP-A0432417号)およびタイヤサイドウォール(EP-A0432405号)は高い衝撃耐性および動的応力下に低い昇温(グッドリッチフレクソメーターを使用して測定した)を伴って製造できる。しかしながら動的応力下での熱の発生の減少はなおも適当でない。

【0006】慣用の無機充填剤の代わりにマイクロゲルを完全または部分的に置き換えることは、例えば以下の特許文献または特許:EP-A405216号、DE-A4220563号、GB-A1078400号、EP-A432405号、EP-A854170号およびEP-A432417号に記載されている。二重結合含有ゴムを有するコンパウンド中でCR、BR、SBRおよびNBRのマイクロゲルを使用することは特許/特許文献EP-A405216号、EP-A854170号、US5395891号およびGB-A1078400号に記載されている。しかしながらこれらの特許文献は低い変形($<300\%$)下では高いモジュラスを示し、かつ動的応力および非常に低い発熱下に非常に低いヒステリシス損失を示すコンパウンドを記載している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は非架橋状態で良好な加工性および高いスコーチ耐性を特徴とし、加硫状態では軽量であるのと共に高いショアA硬度、高い衝撃耐性および、特に低いヒステリシス損失および動的応力下での低い昇温を特徴とするゴムコンパ

ウンドを製造することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題は、少なくとも1つの二重結合含有ゴム(A)およびガラス転移温度 $<-60^{\circ}\text{C}$ を有するポリブタジエンゴム粒子(B)および、場合により他の充填剤およびゴム助剤からなるゴムコンパウンドによって解決される。

【0009】従って本発明は少なくとも1つの二重結合を有するゴム(A)およびガラス転移温度 $<-60^{\circ}\text{C}$ 、有利には -65°C ～ -100°C を有するポリブタジエンゴム粒子および、場合により他の充填剤およびゴム助剤からなり、その際、成分(B)は成分(A)の全量に対して10～150、有利には30～120質量%の量で存在するゴムコンパウンドを提供する。

【0010】二重結合を有するゴム(A)という用語はDIN/ISO1629においてRゴムと称されるゴムを示す。これらのゴムは主鎖中に二重結合を有する。例は

NR：天然ゴム

SBR：スチレン-ブタジエンゴム

SIBR：スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム

BR：非分枝形または分枝形、有利には星状分枝を示す形のポリブタジエンゴム

NBR：ニトリルゴム

IIR：ブチルゴム

HNBR：部分的に水素添加されたニトリルゴム

SNBR：スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルゴム

CR：ポリクロロプレン

を含む。

【0011】しかしながら二重結合を有するゴム(A)という用語はDIN/ISO1629においてMゴムと称され、かつ飽和主鎖の他に側鎖中にも二重結合を示すゴムを含むと解されるべきである。これらは、例えばEPDMを含む。

【0012】有利なゴムはNR、BR、SBR、SIBRおよびSNBRである。

【0013】ポリブタジエンゴム粒子という用語はゴムゲルまたはマイクロゲルを示す。それらの一般的な製造は、例えばUS5395891号に記載されている。

【0014】マイクロゲルは5～1000nm、有利には20～600nmの粒径(DIN53206によるDV_N値)を有する。その架橋のために、これらは不溶性であり、適当な膨潤剤、例えばトルエン中で膨潤性である。トルエン中でのマイクロゲルの膨潤指数(S_i)は1～50、有利には6～20である。膨潤指数は溶剤含有ゲルの質量(20000rpmでの遠心分離後)および乾燥ゲルの質量から計算される。

【0015】 S_i =ゲルの湿質量/ゲルの乾質量
膨潤指数を測定するために、250mgのゲルを25m

lのトルエン中で24時間撹拌しながら膨潤させる。ゲルを遠心分離で分離し、秤量し、次いで 70°C で一定の質量に乾燥させ、再び秤量する。

【0016】ポリブタジエン粒子のガラス転移温度はDSC(示差走査熱分析)の方法によって測定する。

【0017】非架橋のゴム出発物質は公知の方法によって乳化重合および溶液重合によって製造できる。

【0018】ポリブタジエンゴムの乳化重合による製造において、付加的にラジカル重合可能なモノマーを、特に10質量%以下の量で使用することもできる。例は、スチレン、アクリロニトリル、イソプレン、アクリル酸およびメタクリル酸のエステル、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロペン、2-クロロブタジエン、2,3-ジクロロブタジエンおよび二重結合を有するカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、二重結合を有するヒドロキシ化合物、例えばヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、または二重結合を有するエポキシ、例えばグリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレートを含む。

【0019】ゴム粒子の架橋は、架橋作用を有する多官能性化合物との共重合によって乳化重合の間に直接達成することができる。有利な多官能性モノマーは少なくとも2つ、有利には2～4つの共重合可能な $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を有する化合物、例えばジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1,2-ポリブタジエン、N, N'-m-フェニレンマレイミド、2,4-トルイレンビス(マレイミド)および/またはトリアリルトリメリテートである。使用できる他の例は、多価の、有利には二価ないし四価の $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ -アルコール、例えばエチレングリコール、プロパンジオール-1,2、ブタンジオール、ヘキサジオール、2～20個、有利には2～8個のオキシエチレン単位を有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、脂肪族ジオールおよび脂肪族ポリオールおよびマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸からなる不飽和ポリエステルを有するソルビトールを含む。

【0020】乳化重合の間のゴム粒子の架橋は高い変換率が得られるまで重合を継続させることによるか、または高い内部変換率を有する重合によるモノマー供給法で達成することもできる。別の可能性は調節剤の不在下に乳化重合を実施することにある。

【0021】非架橋または弱く架橋したブタジエン

(コ)ポリマーを乳化重合後に架橋させるために、乳化

重合の間に得られるラテックスを有利には使用する。原則的に該方法は他の手段、例えば溶解によって得られる非水性ポリマー分散液で使用することもできる。

【0022】適当に架橋する作用を有する化学物質の例は、有機ペルオキシド、例えばジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキシン-3, 2, 5-ジヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス(2, 4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、*t*-ブチルペルベンゾエート、および有機アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリルおよび、アゾビスクロロヘキサニトリル、およびジメルカプト化合物およびポリメルカプト化合物、例えばジメルカプトエタン、1, 6-ジメルカプトヘキサン、1, 3, 5-トリメルカプトトリアジンおよびメルカプト末端を有するポリスルフィドゴム、例えばビスクロロエチルホルマールとナトリウムポリスルフィドとのメルカプト末端を有する反応生成物を含む。後架橋が行われる最適温度は、通常は架橋剤の反応性に依存し、室温ないし約180℃の温度で、場合により高められた圧力下に実施することができる(Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4th edition, volume14/2, page 848を参照のこと)。特に有利な架橋剤はペルオキシドである。

【0023】C=C二重結合を有するポリブタジエンゴムを架橋してゴム粒子を形成することは、US5302696号またはUS5442009号に記載のようにヒドラジン、または場合により他の水素添加剤、例えば有機金属水素化合物錯体でC=C二重結合を同時に部分的にまたは完全に水素添加して分散液中またはエマルジョン中で実施することができる。

【0024】溶液重合によって製造されるポリブタジエンゴムはマイクロゲルの製造のための出発物質として使用することもできる。これらの場合においては、適当な有機溶剤中のこれらのゴムが使用される。マイクロゲルの所望のサイズは液体媒体、有利には水中で、場合により適当な表面活性剤、例えば界面活性剤を添加して適当な粒度範囲でゴムの分散液を得るのに適当な装置を使用してゴム溶液を混合することによって製造される。分散された溶液のゴムの架橋はエマルジョンポリマーの後架橋に関して前記したのと同様に実施する。既に規定した前記の化合物は架橋剤として適当であり、それによって分散液を製造するために使用される溶剤を、場合により例えば架橋前の蒸留によって分離することができる。

【0025】本発明によるゴムコンパウンドに関しては、ガラス転移温度<-60℃、有利には-65℃~-100℃を有するポリブタジエンゴム粒子(ゲル)が使用される。規定のガラス転移温度を有するかかるポリブタジエンゴム粒子は、かかるゲルを製造するために前記

で詳説した指示に従うことによって、例えば架橋剤の選択的な使用によって、かつブタジエンの乳化重合の間に多官能性ジエンを使用することによって選択的に製造することができる。

【0026】本発明による少なくとも1つの二重結合を有するゴム(A)からなり、ガラス転移温度<-60℃を有するポリブタジエンゴムの粒子(B)を添加したゴムコンパウンドは、場合により他の充填剤およびゴム助剤を含有してよい。

【0027】本発明によるゴムコンパウンドおよび加硫物を製造するための特に適当な充填剤は無機充填剤およびポリマー充填剤:

— カーボンブラック。この場合での使用のためのカーボンブラックはランプブラック法、ファーネスブラック法またはガスブラック法によって製造され、20~200m²/gのBET表面積を有し、例えば:SAF、ISAF、IISAF、HAF、FEFまたはGPFのカーボンブラックである。

【0028】— 例えばシリケート溶液の沈殿または5~1000、有利には20~400m²/gの比表面積(BET表面積)ならびに5~400nmの一次粒度を有するケイ素ハロゲン化物のフレイム加水分解(flame hydrolysis)によって製造される微粒子ケイ酸。該ケイ酸は、場合により他の金属酸化物、例えばAl、Mg、Ca、Ba、ZnおよびTiの酸化物との混合酸化物として存在してよく、そのため適当な化合物で活性化されたケイ酸、例えばSi69(R)(デグッサ)が有利に使用される。

【0029】— BET表面積20~400m²/gおよび一次粒度5~400nmを有する合成シリケート、例えばアルミニウムシリケート、アルカリ土類金属シリケート、例えばマグネシウムシリケートまたはカルシウムシリケート

— 天然シリケート、例えばカオリンおよび他の天然産生ケイ酸

— 金属酸化物、例えば酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム

— 金属カーボネート、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛

— 金属スルフェート、例えば硫酸カルシウム、硫酸バリウム

— 金属水酸化物、例えば水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム

— ガラスファイバーおよびガラスファイバー製品(ラス、ストランドまたはガラスマイクロビーズ)

— 熱可塑性ファイバー(ポリアミド、ポリエステル、アラミド)

— スチレン-ブタジエン、ポリクロロブレン、ニトリルゴム、天然ゴムをベースとし、5~100nmの粒度およびガラス転移温度>-50℃で高い架橋度を有する

ゴムゲル

— ポリマー充填剤、例えばデンプン、セルロース、リグニン、トランス-1, 4-ポリブタジエン、シンジオタクティックの1, 2-ポリブタジエンなど特定の充填剤を単独または混合物で使うことができる。該方法の特に有利な態様においては、ガラス転移温度 $<-60^{\circ}\text{C}$ を有するポリブタジエン粒子(B) 30~120質量部を、場合により0. 1~100質量部のカーボンブラックおよび/または0. 1~100質量部の淡色充填剤と共にそれぞれの場合に非架橋ゴム(A) 100質量%に対して使用する。

【0030】本発明によるゴムコンパウンドは他のゴム助剤、例えば架橋剤、硫黄、反応促進剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、オゾン割れ防止剤、加工助剤、可塑剤、粘着剤、発泡剤、染料、顔料、蠟、樹脂、エキステンダー、有機酸、遅延剤、金属酸化物、および充填剤活性剤、例えばトリエタノールアミン、ポリエチレングリコール、ヘキサントリオール、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドまたはゴム工業で知られている他のものを含有してよい。

【0031】ゴム助剤および充填剤は、ここに意図された適当によって慣用の量で使われる。慣用の量は、例えば使われるゴム(A)の量に対して約0. 1~100、有利には0. 1~50質量%の量である。

【0032】硫黄、硫黄供与体、ペルオキシドまたは架橋剤、例えばジイソプロピルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1, 2-ポリブタジエン、N, N'-m-フェニレンマレイミドおよび/またはトリアリルトリメリートを慣用の架橋剤として使うことができる。他の適当な例は多価の、有利には二価ないし四価の $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ -アルコール、例えばエチレングリコール、プロパンジオール-1, 2-ブタンジオール、ヘキサジオール、2~20個、有利には2~8個のオキシエチレン単位を有するポリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、グリセロールのアクリレートおよびメタクリレート、トリメチルプロパン、ペンタエリトリール、脂肪族ジオールおよびポリオールおよびマレイン酸、フマル酸および/またはイタコン酸からなる不飽和ポリエステルを有するソルビトールを含む。

【0033】本発明によるゴムコンパウンドは、更に加硫促進剤を含有してもよい。適当な加硫促進剤の例は、例えばメルカプトベンゾチアゾール、メルカプトスルフェンアミド、グアニジン、チウラム、ジチオカルバメート、チオ尿素、チオカーボネートおよびジチオホスフェ

ートを含む。加硫促進剤、硫黄および硫黄供与体またはペルオキシドまたは他の架橋剤、例えば2, 4-トルイリジンジイソシアネート二量体(=Desmodur TT)、1, 6-ビス(N, N'-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン(有利には)または1, 4-ビス-1-エトキシヒドロキノン(=架橋剤30/10)は、特に使用されるゴムの全量に対して0. 1~40質量部、有利には0. 1~10質量部で使われる。

【0034】本発明によるゴムコンパウンドの加硫は $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、有利には $130\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度で、場合により10~200バールの圧力下で実施できる。

【0035】二重結合を有するゴム(A)およびガラス転移温度 $<-60^{\circ}\text{C}$ を有するポリブタジエンゴム(B)の粒子の添加からなる本発明によるゴムコンパウンドは種々の方法で製造できる：一方では個々の固体成分を混合することが以前から可能である。この方法のために適当な装置は、ロール機、密閉式ミキサーあるいは配合押出機を含む。他方では非架橋ゴムまたは選択的には架橋されたゴムのラテックスを合することによって混合することも可能である。このようにして製造される本発明によるコンパウンドは慣用の手段によって、蒸発、沈殿または凍結凝固(US-A 2 187 146号)によって単離することもできる。本発明によるコンパウンドは直接ゴム/充填剤配合物から、充填剤をラテックス混合物中に導入して引き続き回収することによって得ることができる。二重結合を有するゴム(A)およびゴムゲル

(B)からなり、充填剤および場合によりゴム助剤を添加したゴム混合物の更なる混合は慣用の混合装置、ロール、密閉式ミキサーあるいは配合押出機中で実施できる。有利な混合温度は $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。

【0036】本発明によるゴム混合物は、高い動的応力下に低い昇温を必要とするタイヤ成分の製造のために、例えばビードコンパウンド、タイヤカーカス、サブトレッドコンパウンドおよびタイヤサイドウォールのために適当である。該コンパウンドは、非常時運動特性を有するタイヤのための強化サイドウォール(ランフラットタイヤのためのインサート)の製造のために特に適当である。

【0037】

【実施例】BRゴム粒子をUS 5 395 891号に従って、BRゲルA1およびSBRゴム粒子をEP 854 170号A1の例1に従って、水性のゴム分散液をジクミルペルオキシドを使用して架橋させることによって製造する。これらのゴム粒子に関する特性データを以下に表にまとめる：

【0038】

【表1】

ゲル OBR	ゴムの種類 (BR/SBR)	DCP量 (phr)	直径 d50 [nm]	ゲル 含有率 [%]	スウェリン グ指数	ガラス転移 温度 [°C]	密度 [g/cm ³]
1052 A*	BR	0.5	116	95	7.8	-75	0.9191
1052 B*	BR	1.0	116	97	7.4	-66.5	0.9349
821	BR	1.0	123	97	5.4	-60	0.9465
801	BR	1.0	157	98	4.7	-55	0.9499
1049A	BR	1.5	110	96	4.7	-52	0.9556
802	BR	1.5	154	98	3.2	-40.5	0.9668
803	BR	2.0	155	98	3.2	-30.5	0.9764
900	BR	2.5	39	91	4.2	-35	0.9864
901	BR	4	37	89	3.2	-0.5	0.9965
786	SBR	1.5	56	98	4.9	-22.5	0.9819

* 本発明による

【0039】1c) コンパウンドの製造、加硫および結果

以下のコンパウンド系を製造し、相応の加硫物の特性を測定する：

コンパウンド系A

このコンパウンド系においては、必要な目的は先行技術に相当し、本発明によるゲルを含有しないゴムコンパウンドでは達成できないことを証明している。ムーニースコーチ (MS)、ヒステリシス損失 ($\tan \delta / 60^\circ\text{C}$) およびグッドリッチフレキシソメーター試験での動的応力下の昇温に関してカーボンブラック (1~4) また

は活性化されたケイ酸 (5~8) を含有するコンパウンドの場合に最も大きな不足が生じる。SBRゲルを含有するコンパウンド (1~9) の場合にはムーニースコーチMS (130°C) 試験 (ΔT) および $\tan \delta / 60^\circ\text{C}$ はコンパウンド1~8と比較して改善されている。23°C~70°Cでの衝撃耐性およびグッドリッチフレキシソメーター試験における動的応力下での昇温ならびに $\tan \delta / 60^\circ\text{C}$ に関してなおも不足が存在する。

【0040】

【表2】

化合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
天然ゴム ¹⁾	60	60	60	60	60	60	60	60		
SBRゲルOBR 786 (NR中50質量%)									120	120
Buna [®] CB 24 ²⁾	40		40		40		40			
Buna CB [®] 65 ³⁾		40		40		40		40	40	40
カーボンブラック N 330	60	60	60	60	2	2	2	2	2	2
シリカVN 3					60	60	60	60	20	20
Si 69 ^{® 4)}					5	5	5	5	5	5
Koresin ⁵⁾	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Renopol L ⁶⁾	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ ⁷⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
6PPD ⁸⁾	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
CBS ⁹⁾	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Vulkacit D ¹⁰⁾					2	2	2	2	2	2
KA 9188 ¹¹⁾			3	3			3	3		3

【0041】 1) = SMR 5 (標準マレーシアゴム)

2) = ネオジムポリブタジエン (Bayer AG)

3) = 分枝鎖状のポリブタジエンゴム (Bayer AG)

4) = ビス(トリエトキシシリルプロピルジスルファン) (Degussa AG社のSi 69 (R))

5) = t-ブチルフェノールおよびアセチレンからなる縮合生成物

6) = 鉱油ベースの可塑性

7) = 2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン (Bayer AG社のVulkanox (R) HS)

8) = N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (Bayer AG社のVulkanox (R) 4020NA)

9) = N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド (Bayer AG社のVulkacit (R) CZ)

10) = ジフェニルグアニジン (Bayer AG) (Vulkacit (R) D)

11) = 試験製品KA 9188 (Bayer AG) (Vulcuren (R))

以下の測定量を非架橋コンパウンドの特性の特徴付けのために参照する: ムーニー粘度ML1+4 (100°C); ムーニー緩和MR 30; 130°Cでのムーニースコーチ; および粘着度を測定する。

【0042】

【表3】

化合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ML 1+4 (100°C) [ME]	79	75.3	48.4	44.7	78.6	71.3	48.5	46.2	55	51
MR 30 [%]	13.4	14.3	8.1	7.6	10.0	10.0	6.4	6.1	10.9	9.1
MS (130°C)	8.7	9.1	11.3	11.2	7.4	8.3	9.0	9.1	23.2	22.2
粘着度	2.0	1.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.8	3.0	2.8	3.7

【0043】 押出試験 (ガーベダイ押出試験) において、押出速度およびダイスウェリングを測定する:

【0044】

【表4】

化合物番号：	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
押出速度[m/分]	1.2	2.2			1.3	1.7			1.6	1.8
ダイスウェル [%]	47	50.0			47.8	37.9			26.1	23.2

【0045】前記のコンパウンドに基づき、以下の試験結果が165℃での15分間の加硫後に得られる：

【0046】
【表5】

化合物番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
引張強度 [MPa]	16.7	17.4	14.1	12.7	13.8	12.9	9.7	9.4	11.5	5.0
破断点伸び [%]	215	220	120	115	215	190	103	90	260	75
50%での弾性率 (MPa)	2.5	2.6	4.3	4.3	2.3	2.5	4.2	4.5	2.2	3.7
100%での弾性率 (MPa)	5.5	5.3	10.9	10.7	6.2	6.8	9.4	-	3.6	-
300%での弾性率 (MPa)			-	-			-	-	7.8	-
ショアA強度, 23℃	75	71	80	81	84	84	83	84	72	79
ショアA強度, 70℃	74	74	79	79	82	83	82	83	67	75
衝撃耐性, 23℃ [%]	50	48	57	52	54	52	59	58	39	43
衝撃耐性, 70℃ [%]	64	60	67	64	63	62	69	69	65	72
グッドリッチフレキシソメータ ΔT [°C]	22.6	20.4	20.0	21.9	19.2	21.1	17.7	20.0	9.4	7.9
グッドリッチフレキシソメータ T [°C]	141.4	141.8	136.6	139.0	136.7	137.8	132.8	133.5	123.1	117.4
tan δ (60℃)	0.094	0.106	0.096	0.101	0.114	0.123	0.104	0.106	0.069	0.049

【0047】コンパウンド系B

このコンパウンド系においては、本発明によるゴムコンパウンドは必要な特性に関して利点を示すことを証明している。特にガラス転移温度 $<-60^{\circ}\text{C}$ を有するゴム粒子を含有するコンパウンドがヒステリシス損失 ($\tan \delta / 60^{\circ}\text{C}$) およびグッドリッチフレキシソメータ試験における昇温 (ΔT) に関して想到し得ない有利な特性

を示すことがわかる。

【0048】研究室用の密閉式ミキサー中で、種々のコンパウンド (phrで示す) を以下の配合による種々のBRゲルをベースに製造する。コンパウンドの成分を表に示した順序で混合する：

【0049】

【表6】

化合物番号	1*	2	3	4*	5	6	7	8
事前に素練りした天然ゴム	60	60	60	60	60	60	60	60
OBR 1052 A/0.5 DCP	60							
OBR 801/1.0 DCP		60						
OBR 821/1.0 DCP			60					
OBR 1052 B/1.0 DCP				60				
OBR 802/1.5 DCP					60			
OBR 803/2.0 DCP						60		
OBR 900/2.5 DCP							60	
OBR 901/4 DCP								60
Buna CB 65	40	40	40	40	40	40	40	40
カーボンブラック N 330	2	2	2	2	2	2	2	2
シリカ VN 3	20	20	20	20	20	20	20	20
Si 69 [®]	5	5	5	5	5	5	5	5
Koresin	4	4	4	4	4	4	4	4
Renopol L	5	5	5	5	5	5	5	5
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
GPPD	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硫黄	5	5	5	5	5	5	5	5
CBS	2	2	2	2	2	2	2	2
KA 9188	3	3	3	3	3	3	3	3

* 本発明による

【0050】

【表7】

化合物番号	1*	2	3	4*	5	6	7	8
ML 1+4 (100°C) [ME]	50.8	58.5	46	50.9	46.9	45.6	38.1	41.5
MR 30 [%]	8.5	11.8	6.3	8.6	6.8	6.1	5.2	5.8
MS (130°C)	22.8	20.1	21.9	22.2	20.9	19.8	23.1	23.8
粘着度	2.5	3.0	4.2	3.0	3.5	4.0	4.3	3.3
化合物番号:	1	2	3		4	5	6	7
押出速度 [m/分]		1.9	2.0		2.1	2.1	2.2	2.3
ダイスウェル [%]		20.7	18.6		19.4	20.3	19.4	17.6

* 本発明による

【0051】 前記のコンパウンドに基づいて、以下の試験結果は165°Cでの15分間の加硫時間の後に得られる:

【0052】

【表8】

化合物番号	1*	2	3	4*	5	6	7	8
引張強度 [MPa]	2.0	3.8	4.0	2.5	7.1	9.7	7.3	8.1
破断点伸び [%]	65	65	80	60	85	120	150	155
50 % での弾性率 (MPa)	4.6	2.8	2.4	2.1	4.0	3.9	2.8	3.0
100 % での弾性率 (MPa)		-	-		-	7.8	4.9	4.6
300 % での弾性率 (MPa)		-	-		-	-	-	-
ショア A 強度 , 23°C	65	75	72	70	81	81	75	78
ショア A 強度 , 70°C	67	75	72	71	79	79	72	72
衝撃耐性 , 23°C [%]	78	58	60	72	51	47	38	34
衝撃耐性 , 70°C [%]	84	77	77	82	69	64	63	52
グッドリッチフレキシ メーター ΔT [°C]	0.4	9.8	8.7	2.3	12.1	12.8	13.9	18.1
グッドリッチフレキシ メーター T [°C]	102.4	109.7	106.5	103.8	118.3	121.4	124.1	138.1
$\tan \delta$ (60°C)	0.011	0.028	0.018	0.014	0.057	0.085	0.086	0.155

*本発明による

【0053】試験が示すように、本発明により説明される目的（特に低いヒステリシス損失および動的応力下での低い昇温）は、ポリブタジエンをベースとするゴム粒子を使用する場合（SBRをベースとする粒子を有する

コンパウンド系Aでの比較も参照のこと）およびそのガラス転移温度が -60°C の値を示す場合にのみ達成される。

フロントページの続き

(72) 発明者 アンソニー サムナー
ドイツ連邦共和国 ケルン ドライザムヴ
エーク 48

Fターム(参考) 4J002 AC001 AC011 AC032 AC061
AC071 AC081 AC091 AC111
BB181 DA036 DE076 DE086
DE146 DE236 DE246 DG046
DG056 DJ016 DL006 FA046
FD016 GN01